

21

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 09 March 2000 (09.03.00)	
International application No.: PCT/JP99/04607	Applicant's or agent's file reference: NEC99P181A
International filing date: 26 August 1999 (26.08.99)	Priority date: 27 August 1998 (27.08.98)
Applicant: IRIYAMA, Jiro et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
28 September 1999 (28.09.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT
NOTIFICATION OF TRANSMITTAL
OF COPIES OF TRANSLATION
OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 72.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

WAKABAYASHI, Tadashi
 16th Kowa Building
 8th floor
 9-20, Akasaka 1-chome
 Minato-ku
 Tokyo 107-0052
 JAPON



Date of mailing (day/month/year) 07 November 2000 (07.11.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference NEC99P181A	
International application No. PCT/JP99/04607	International filing date (day/month/year) 26 August 1999 (26.08.99)
Applicant NEC CORPORATION et al	

1. Transmittal of the translation to the applicant.

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

CA,US

The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

KR

3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Eliott Peretti Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)

[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 NEC99P181A	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP99/04607	国際出願日 (日.月.年) 26.08.99	優先日 (日.月.年) 27.08.98	
出願人 (氏名又は名称) 日本電気株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ H01M4/58, H01M4/02, H01M4/04, H01M10/40, C01B31/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ H01M4/58, H01M4/02, H01M4/04, H01M10/40, C01B31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	J P, 11-31508, A (松下電器産業株式会社), 2. 2月 1999 (02. 02. 99), 請求項1, 2, 第2欄第42行 - 第3欄第39行, 第5欄第38-47行 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 7-9
P, A	J P, 11-73990, A (ユルゲン、オットー、ベーゼンハル ト 外1名), 16. 3月. 1999 (16. 03. 99), 請求 項2, 5, 第3欄第20-40行 (ファミリーなし)	1-9
P, A	US, 5,908,715, A (Hughes Electronics Corporation) , 1. 6月. 1999 (01. 06. 99), 請求項1-17 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 11. 99

国際調査報告の発送日

14.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4X

9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3475

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 10-162858, A (株式会社デンソー), 19. 6月 1998 (19. 06. 98), 請求項1-4, 6, 7, 9 & EP, 847098, A1	1-9
Y	J P, 9-306477, A (松下電器産業株式会社), 28. 1 1月. 1997 (28. 11. 97), 請求項1, 第5欄第19- 25行 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P, 9-27316, A (富士電気化学株式会社), 28. 1月 1997 (28. 01. 97), 請求項1-3, 第2欄第21- 32行 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P, 9-27314, A (松下電器産業株式会社), 28. 1月 1997 (28. 01. 97), 請求項2, 第4欄第19-30 行 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P, 9-17418, A (シャープ株式会社), 17. 1月. 1 997 (17. 01. 97), 請求項1, 2, 10, 11, 第5欄 第20行-第8欄第5行 & US, 5723232, A & U S, 5879417, A & EP, 740356, A1	1-9
Y	J P, 7-326343, A (松下電器産業株式会社), 12. 1 2月. 1995 (12. 12. 95), 請求項1-5, 第3欄第4 7行-第4欄第28行 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P, 7-192724, A (ソニー株式会社), 28. 7月. 1 995 (28. 07. 95), 請求項1-5, 第5欄第6行-第1 1行第43行 & EP, 627777, A2 & US, 545 1477, A & CA, 2125003, A	1-9
Y	J P, 6-84516, A (三洋電機株式会社), 25. 3月. 1 994 (25. 03. 94), 請求項1, 2, 第2欄第29-34 行, 第7欄第38行-第8欄第22行 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P, 6-36760, A (富士電気化学株式会社), 10. 2月 1994 (10. 02. 94), 請求項1, 2, 第5欄第22- 40行 (ファミリーなし)	1-9

REC'D 11 AUG 2000

WIPO PCT

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
(PCT36条及びPCT規則70)

出願人又は代理人 の書類記号 NEC99P181A	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P99/04607	国際出願日 (日.月.年) 26.08.99	優先日 (日.月.年) 27.08.98
国際特許分類(IPC) Int.Cl ⁷ H01M4/58, H01M4/02, H01M4/04, H01M10/40, C01B31/04		
出願人(氏名又は名称) 日本電気株式会社		

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。
☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - ☐ 優先権
 - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - ☐ 発明の単一性の欠如
 - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - ☒ ある種の引用文献
 - ☐ 国際出願の不備
 - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 28.09.99	国際予備審査報告を作成した日 25.07.00	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 天野 斉	4 X 9151
電話番号 03-3581-1101 内線 3435		

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語
3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。
- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。
4. 補正により、下記の書類が削除された。
- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図
5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1 - 9	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1 - 9	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1 - 9	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

負極活物質が、
 (a) 鱗片状の黒鉛粒子、
 および
 (b) 非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料
 の2種類を少なくとも含む炭素材料からなる非水電解液二次電池は、国際調査報告に
 列記されたいずれの先行技術にも開示されておらず、また当該技術分野の専門家にと
 っても自明なものとは認められない。

VI. ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
J P, 11-31508, A [P, X]	02.02.99	09.07.97	

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)
-----------------	------------------------------	--

4T
*
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference NEC99P181A	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/04607	International filing date (day/month/year) 26 August 1999 (26.08.99)	Priority date (day/month/year) 27 August 1998 (27.08.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 4/58, 4/02, 4/04, 10/40, C01B 31/04		
Applicant NEC CORPORATION		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 28 September 1999 (28.09.99)	Date of completion of this report 25 July 2000 (25.07.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/04607

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/04607

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

A non-aqueous electrolyte secondary cell for which the negative electrode active material is made of a carbonaceous material containing at least the components (a) flaky graphite particles and (b) non flaky graphite material whose surface is covered with amorphous carbon is not described in any of the documents cited in the ISR and is not obvious to those skilled in the art.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/04607

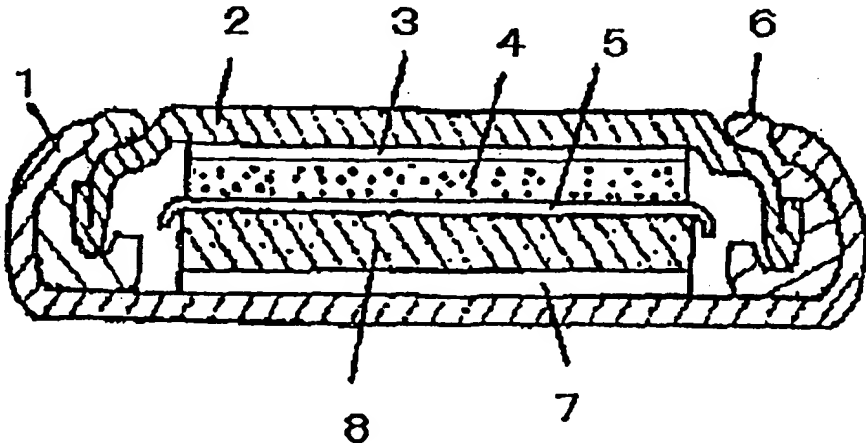
VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

<u>Application No. Patent No.</u>	<u>Publication date (day/month/year)</u>	<u>Filing date (day/month/year)</u>	<u>Priority date (valid claim) (day/month/year)</u>
JP, 11-31508, A [P,X]	02 February 1999 (02.02.1999)	09 July 1997 (09.07.1997)	

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

<u>Kind of non-written disclosure</u>	<u>Date of non-written disclosure (day/month/year)</u>	<u>Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)</u>

(51) 国際特許分類6 H01M 4/58, 4/02, 4/04, 10/40, C01B 31/04	A1	(11) 国際公開番号 WO00/13245 (43) 国際公開日 2000年3月9日(09.03.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04607 (22) 国際出願日 1999年8月26日(26.08.99) (30) 優先権データ 特願平10/241916 1998年8月27日(27.08.98) JP 特願平11/177099 1999年6月23日(23.06.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本電気株式会社(NEC CORPORATION)[JP/JP] 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 入山次郎(IRIYAMA, Jiro)[JP/JP] 中橋 環(NAKASHASHI, Tamaki)[JP/JP] 太田智行(OHTA, Tomoyuki)[JP/JP] 〒108-8001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 若林 忠, 外(WAKABAYASHI, Tadashi et al.) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CA, KR, US 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND CARBONACEOUS MATERIAL COMPOSITION (54) 発明の名称 非水電解液二次電池、その製造法および炭素材料組成物 <div style="text-align: center;">  </div>		
(57) Abstract A rechargeable nonaqueous electrolyte secondary cell having a positive plate which can be doped/dedoped with/of lithium ions, a nonaqueous electrolyte, and a negative electrode. The negative plate active material is a carbonaceous one containing at least two components: (a) flaky graphite particles and (b) nonflaky graphite material whose surface is covered with amorphous carbon. The secondary cell has a high capacity and an excellent charging/discharging efficiency.		

リチウムイオンをドーブ・脱ドーブできる正極と非水電解液と負極とを備えた再充電可能な非水電解液二次電池において、負極活物質が、(a) 鱗片状の黒鉛粒子、および (b) 非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料の2種類を少なくとも含む炭素材料からなる。この非水電解液二次電池は、高容量でかつ充放電効率に優れる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LJ	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LX	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CN	中国	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CR	コスタ・リカ	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CU	キューバ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CY	キプロス	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CZ	チェコ	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
DE	ドイツ	KG	キルギスタン				

明細書

非水電解液二次電池、その製造法および炭素材料組成物

技術分野

本発明は有機溶媒を電解液とした高性能の非水電解液二次電池に関し、特にリチウムイオン二次電池の負極材料に関するものである。

背景技術

近年、ポータブル電子機器の電源として、高エネルギー密度および優れた充放電サイクル特性を有する二次電池の要望が高い。このような点で非水電解液二次電池、特にリチウム二次電池はとりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

特に最近、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質とし、負極に炭素質材料を用いた電池系が注目を集めている。この電池は正負極ともに、それぞれの活物質へのリチウムイオンインターカレーション、デインターカレーションまたはリチウムイオンドーピング、脱ドーピング機構を利用しているため、金属リチウムを用いた電池と異なり充放電サイクルを重ねても金属リチウムデンドライトが形成されない。そのためこの電池は優れた充放電サイクル特性、並びに安全性を示すものと期待されている。

このような非水電解液二次電池の負極材としては、現在、炭素材料が広く用いられている。負極材に炭素材料を用いる提案としては、例えば黒鉛を負極材料する提案が特開昭57-208079、同58-102464、同58-192266、同59-143280、同60-54181号各公報などに開示されている。しかしながら、黒鉛は結晶子が極めて発達しているため、このような負極を用いた非水電解液二次電池は、充電時に、副反応として黒鉛結晶の六角網面端で電解液の分解が起こりやすく、そのため充放電効率、及び充放電サイクル特性が悪いという欠点を有している。

そこでこのような欠点を解消するため、黒鉛化度が低く結晶子があまり発達していない炭素材料を用いることが提案されている。具体的には焼成温度によって黒鉛化度を規定することが提案されており、1500℃以下の焼成温度で得られた有機焼成体を負極材料として用いる方法が、特開昭58-93176および同

60-235372号各公報に開示されている。このような黒鉛化度が低い炭素材料は、2800℃以上の温度で焼成された黒鉛化度の高い炭素材料に比較して、充電時の電解液の分解が抑制される。

しかしながら黒鉛化度が低い炭素材料は、黒鉛化度が高い材料に比べて、充放電効率が低く、真密度も低いいため得られた電池のエネルギー密度が低くなり電池容量として不十分なものであった。

そこで炭素材料の表面を非晶質炭素や炭素質分解成分で被覆して、炭素材料の表面積を減少させたり、活性な黒鉛結晶の六角網面端を覆い隠すことにより、電解液の分解等の副反応を抑制し、電池特性を向上させようとする試みが、特開平10-059703、特開平8-343196、特開平4-368778、特開平4-66404号各公報に開示されている。

また粒径の小さな粒子の割合を制限することで、黒鉛材料の表面積を減少させて、電解液の分解等の副反応を抑制し、電池特性を向上させようとする試みが特開平5-2428905号公報に開示されている。

非水電解液二次電池の負極として黒鉛材料を用いる場合、電池の不可逆容量の主な原因は、充電の際に黒鉛結晶の端面で起こる電解液の分解反応であるため、負極材料の表面積を小さくしたり、材料表面を電解液と不活性な被膜で覆うことは充放電効率を改善するのに効果がある。

一般に、炭素粒子を電極に加工する方法としては、炭素粒子とバインダーを混合し、水性あるいは有機性溶媒に分散させスラリーとし、集電体に塗工乾燥する方法が広く用いられている。しかしこのような方法で作成された負極電極はそのままでは空隙率が大きく充填密度が小さいため電池のエネルギー密度を十分高くすることができない。

特に比表面積を小さくするために粒径の小さな炭素粒子が取り除かれた材料では、充填性が悪いいため電極密度を高くすることが一層困難なものとなる。そのため前記の方法で作られた電極を、通常、充填密度を増大するために、ロールプレス機、一軸プレス機などにより圧縮して用いる。

しかしながら、従来の炭素材料を用いて電極を製造する場合、製造過程において電極を圧縮すると、その改善効果が減少し充放電効率が低くなるという問題点

があった。そのためこのような炭素材料を電極に用いた電池は、圧縮して電極の充填密度を十分高くすることができず、電池のエネルギー密度が低くなり電池容量として不十分なものであった。

本発明者は、検討の結果、充放電効率が低下する理由は、電極を加圧圧縮することにより電極の比表面積が増大するためであることを見出した。一見したところ電極を圧縮すると、電極の空隙率は減少するため電極の表面積は減少するように思われるが、意外なことに圧縮形成すると電極の比表面積は著しく増大する。

この理由は電極を圧縮することにより炭素粒子が破砕されるためである。炭素粒子が破砕されると電極の比表面積が増大し、電解液の分解反応が起こりやすくなり充放電効率が低くなる。また、特に非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料では、炭素粒子が破砕されると、非晶質炭素に被覆されていない活性な炭素六角網面端が露出するため、被覆による効果が減少し、圧縮による充放電効率の劣化が特に大きい。

また、特開平10-214615号公報には、黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させる前に、黒鉛粒子を過マンガン酸カリウムで処理することにより、より強固に非晶質炭素を付着できることが記載されている。しかし、この方法でも、充放電効果を劣化させずに充填密度を上げることが難しかった。

特開平9-27316号公報には、黒鉛系炭素と非結晶系炭素とを混合して負極活物質として用いることが記載されている。また、特開平8-153514号公報には、黒鉛層とアモルファスカーボン層とを有する多層膜や、黒鉛とアモルファスカーボンを有する混合物から形成された膜を負極として用いることが記載されている。これらは、それなりに一定の目的を達しているようであるが、本発明の目的、即ち、電解液の分解等の副反応のない非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料の特性を効率良く引き出そうとする目的とは異なる。

発明の開示

本発明は、このような従来の問題を解決すべくなされたものであり、高容量を有しかつ充放電効率に優れた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

本発明は、リチウムをドーブ・脱ドーブできる正極と非水電解液と負極とを備えた再充電可能な非水電解液二次電池において、負極活物質が、(a) 鱗片状の

黒鉛粒子、および（b）非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料の２種類を少なくとも含む炭素材料（以下の文中で、明確化のために「負極炭素材料」ともいう。）からなることを特徴とする非水電解液二次電池に関する。

また、本発明は、（a）鱗片状の黒鉛粒子、（b）非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料およびバインダーを分散媒中に含むスラリーを集電体上に塗布し、乾燥した後、加圧圧縮することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法に関する。

さらに本発明は、（a）鱗片状の黒鉛粒子、および（b）非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料とを含み、（a）と（b）の割合が重量比で10：90～70：30である炭素材料組成物に関する。

本発明者の検討によれば、前述のように、被覆された黒鉛材料を負極活物質として用いて負極を製作する際に、充填密度を上げるために負極活物質を圧縮すると、非晶質炭素に被覆されていない活性な炭素六角網面端が露出するため、圧縮による充放電効率の劣化が特に大きい。

一方、鱗片状の黒鉛粒子は摩擦係数が小さく、充填密度を上げるためには好ましいが、負極活物質に鱗片状の黒鉛粒子のみを用いると、加圧圧縮により黒鉛粒子が一樣に配向し電極と電解液との濡れ性が悪くなる。そのため電解液が負極に含浸しづらくなり、活物質の有効利用率が減少し電池の容量が小さくなる。

そこで本発明では、非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料と鱗片状の黒鉛粒子の両方を用いて混合することにより、非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料を単独で用いた時に比べ、はるかに小さい圧力で充填密度を上げることができ、非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛粒子の破碎による電池特性の劣化を抑制できる。鱗片状の黒鉛粒子は、摩擦係数が小さいため（つぶれ易いためクッションの働きをすると考えられる。）、非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料粒子間の摩擦抵抗が小さくなり、そのため圧縮の際、粒子同士がずれ易くなり充填性が向上する。このため本発明の負極は小さな圧力で十分密度を上げることができ、非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛粒子の破碎を緩和することができる。

また加圧圧縮の際に鱗片状の黒鉛粒子が均一に配向するのを緩和できるので、

負極電極表面に適度な凹凸を形成することができる。そのため本発明の負極は負極活物質に鱗片状の黒鉛粒子のみを用いた負極に比べて、電解液との濡れ性が優れている。

従って、本発明によれば、高容量かつ高い充放電効率を示す非水電解質二次電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

図 1：本発明の非水電解液二次電池の 1 例を示す断面図である。

符号の説明

- 1：正極ケース
- 2：負極ケース
- 3：負極集電体
- 4：負極活物質
- 5：セパレータ
- 6：ガスケット
- 7：正極集電体
- 8：正極活物質

発明を実施するための最良の形態

本発明に用いる非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料（以下、単に「非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料」とも言う。）を得る方法としては、例えば、天然黒鉛、または石油系ピッチもしくは石炭ピッチを原料とした人造黒鉛等の黒鉛材料を石油ピッチ、またはコールタールピッチと混合し 2500～3000℃で焼成する方法が挙げられる。また、ベンゼン、キシレン等の縮合炭化水素を CVD 法により熱分解し黒鉛材料表面に蒸着させることによって、同様に非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料を得ることができる。尚、本発明で用いる非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料は、粒状、塊状、繊維状等のように一定の大きさの粒子（または塊）として認識できるものであり、フィルムと認識されるものとは異なる。また、後述する鱗片状の黒鉛粒子とは形態的に明確に区別される。非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料の粒径（重量平均）は、電極の作製工程上、特に問題のない範囲であれば制限はなく、粒状または塊

状であれば、例えば10～80 μm 程度であり、繊維状であれば、繊維の直径（断面の一番太いところ）が、例えば3～20 μm 程度である。

さらに、本発明に用いる非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料として特に好適なものとして、メソカーボンマイクロビーズ（メソフェーズピッチベイストカーボンマイクロビーズ）を2500～3000℃で黒鉛化したものが挙げられる。メソカーボンマイクロビーズは石油ピッチ、コールタールピッチ等を350～450℃程度の温度で熱処理し、生成した球晶を遠心分離等の方法で分離し、トルエン、キシレン等の溶媒で洗浄することにより得られる。メソカーボンマイクロビーズの表面にはピッチ等の基質分が残留している。これを800～1500℃程度で炭素化した後、2500～3000℃で焼成すると表面のピッチ等の基質分は非晶質炭素となり、内部のメソカーボンマイクロビーズは結晶性の高い黒鉛材料となる。このような材料は製造の過程で自然に非晶質炭素被膜が生成されるため、前記のような被膜生成工程を省くことできる。

非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料の比表面積は0.3 m^2/g ～3 m^2/g が好ましい。比表面積が、3 m^2/g より小さいと、電解液の分解を十分に抑えることができるのでさらに充放電効率が良くなる。また、0.3 m^2/g 以上とすることで十分な高レート特性（充放電の電流を大きくしても容量の減少が小さいこと）が容易に得られる。特に好ましくは0.5 m^2/g ～1 m^2/g である。

本発明に用いる鱗片状の黒鉛粒子としては、石油系ピッチコークスあるいは石炭系ピッチコークス等から得られる易黒鉛化性材料を2500℃以上の高温で熱処理したもの、中国産、マダガスカル産等の天然黒鉛などが挙げられる。特に石油系ピッチもしくは石炭系ピッチを原料としたニードルコークス、フルドコークス等を黒鉛化した人造黒鉛は天然黒鉛にくらべて不純物が少ないため、充放電効率に優れより望ましい。

鱗片状の黒鉛粒子は、形状的には平面部と側面部を有しており、その他の形状の黒鉛粒子、例えば粒状、塊状、繊維状または鱗状の黒鉛粒子からは明確に区別されるものである。また、本発明で用いる鱗片状の黒鉛粒子は、1次粒子の形状が鱗片状であればよく、2次粒子を形成していてもよい。

また、重量平均粒径は10 μm ～80 μm が好ましく、充填性を考慮すると特

に $10\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ が好ましい。この場合の粒径はレーザー回折法によって得られる値である。重量平均粒径が $80\mu\text{m}$ 以下であると、さらに充填性を向上する効果が十分に得られるので負極密度を十分あげることができる。また、 $10\mu\text{m}$ 以上であると、比表面積が過度に大きくならないので、充放電効率が悪くならない。

本発明において、鱗片状の黒鉛粒子として、その表面を非晶質炭素で覆ったものを用いても同様の効果を得ることができる。このようにすると、表面積が減少して電池特性が向上する場合もある。一方、表面の非晶質炭素を厚くし過ぎるとクッション性が小さくなる場合があり、またコスト的にも不利になるので前述の鱗片状の黒鉛粒子をそのまま（表面を非晶質炭素で覆わない状態）で用いる方が好ましい。尚、鱗片状の黒鉛粒子の表面を非晶質炭素で覆うには、鱗片状の黒鉛粒子を石油ピッチ、またはコールタールピッチと混合し $2500\sim 3000^{\circ}\text{C}$ で焼成したり、あるいはベンゼン、キシレン等の縮合炭化水素をCVD法により熱分解して鱗片状の黒鉛粒子表面に蒸着させたりすることによって行うことができる。

また本発明においては非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料と鱗片状の黒鉛粒子の配合比が重要であり、鱗片状の黒鉛粒子は、負極炭素材料中（但し、炭素材料が非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料と鱗片状の黒鉛粒子のみからなるときは両者の合計）の $10\sim 70$ 重量%であることが好ましく、特に好ましくは $20\sim 45$ 重量%である。

配合比を 10 重量%以上とすることで、充填性を向上する効果が十分得られるので、さらに電池のエネルギー密度が大きくなる。 70 重量%以下にすることにより電極と電解液との濡れ性が極めてよくなるため、活物質の有効利用率が増大し電池の容量が大きくなる。

また、本発明に用いられる炭素材料は、非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料と鱗片状の黒鉛粒子の他にその他の炭素材料を含むことが可能であり、例えば、一般に導電性付与材として用いられるアセチレンブラック等のその他の炭素材料を含んでいてもよい。この場合、その他の炭素材料は負極炭素材料全体の 3% 以下であることが好ましい。

本発明において用いられる負極を形成するには、通常の方法を用いることができる。上記の非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料と鱗片状の黒鉛粒子の所定量と、後述するバインダーを混合し、適当な分散溶媒中でスラリーとして集電体上に塗布、乾燥した後、適当なプレス機を用いて圧縮成形する。

本発明では、プレス圧力として、比較的低圧を採用することが可能であり、通常必要な充填密度である $1.3 \sim 1.8 \text{ (g/cc)}$ を、従来必要であった圧力 (8 ton/cm^2 を越え、 10 ton/cm^2 程度) より小さい圧力で、鱗片状黒鉛の含有量によっては 3 ton/cm^2 未満の圧力でも十分に達成することができる。

本発明に用いられるリチウムをドーブ・脱ドーブできる正極としてはリチウム含有複合酸化物が好ましく、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 等が挙げられ、あるいはこれら Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe の一部を他の金属元素で置換したものが挙げられる。

本発明に用いられる電解液の有機溶媒としては、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、スルホラン系化合物、エステル類、カーボネイト類などが挙げられる。これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチルラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエチルカーボネイト、プロピレンカーボネイト、エチレンカーボネイト、ジメチルスルホキシド、スルホラン、3-メチルスルホラン、酢酸エチル、プロピオン酸メチルなど、あるいはこれらの混合溶媒を挙げるることができる。

本発明に用いられる電解質は特に限定されるものではないが、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等を用いることができ、これらの中でも電池特性、取り扱い上の安全性などの観点から LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 等が好ましい。

集電体としては、銅箔等の金属箔、カーボンシート、金属網等を用いることができる。

集電体に電極材料を結着するのに用いられるバインダーとしては特に制限されないが、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエン、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレン/ブタジエンゴム、ニト

ロセルローズ、シアノエチルセルローズ、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等の重合体が用いられる。バインダー量は特に制限はされないが、活物質100重量%に対して、0.1~20重量%、好ましくは、3~15重量%である。

セパレーターとしては特に制限はされないが、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの単独の微多孔膜あるいはそれらの貼り合わせ膜が使用できる。

電池形状としては特に制限はされないが、例えば円筒形、角形、コイン形などが挙げられる。

一方、本発明の炭素材料組成物は、以上述べたような(a)鱗片状の黒鉛粒子、および(b)非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料とを、(a)と(b)の割合が重量比で10:90~70:30の割合で含むものである。この組成物は、前述と同様にその他の炭素材料を含むことが可能であり、例えば、一般に導電性付与材として用いられるアセチレンブラック等のその他の炭素材料を含んでいてもよく、この場合、その他の炭素材料は炭素材料組成物全体の3%以下であることが好ましい。この組成物は、非水電解液二次電池の負極材料として好適に用いられるものである。

実施例

以下実施例、比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料に、日本黒鉛製人造黒鉛(HAG-5)を石油ピッチと混合し2800℃で熱処理した材料(HAG-5P)を、鱗片状の黒鉛粒子に関西熱化学製天然黒鉛(NG-15)を用いて負極を作成した。被覆処理をしたHAG-5Pの比表面積をカンタクローム社製カンタソープを用い、B. E. T. 法により測定したところ、 $3.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。吸着ガスには窒素を用い、測定前に炭素材料を窒素雰囲気下、150℃で加熱し表面の吸着物を除去した。

NG-15の粒度分布を堀場製自動粒度分布測定装置を用いてレーザー回折法によって測定したところ、重量平均粒径は $14.7 \mu\text{m}$ であった。

HAG-5PとNG-15を表1に示すような混合比で混合し負極活物質とし

た。この炭素材料に呉羽化学製ポリフッ化ビニリデンを重量12%添加し負極合材とした。この負極合材をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーとし、このスラリーを銅箔に塗布乾燥し、一軸プレス機で圧縮形成して、充填密度を1.45 g/cc以上とし負極シートとした。

負極シートの表面積をカンタクローム社製カンタソープを用い、B. E. T. 法により測定した。各負極の加圧形成後の充填密度及び比表面積と一軸プレスの圧力を表1に示す。ここで負極の充填密度とは集電体である銅箔を除いた、負極合剤のみの見かけ上の密度を指す。負極充填密度は任意の面積の電極の重量及びその厚さを測定し集電体である銅箔の値を差し引くことにより容易に求められる。またここで負極の比表面積とは、前記の様な方法で測定した負極シートの表面積を集電体を除いた負極の重量で割った値を指す。

表1から負極の充填密度を1.45 g/cc以上にするのに必要な圧力は、鱗片状黒鉛粒子(NG-15)の量が10重量%以上になると急激に小さくなることが分かる。また負極の加圧圧縮後の比表面積は鱗片状黒鉛粒子の量が30重量%のときに最も小さくなることが分かる。

表1

負極 番号	HAG-5P/ NG-15	負極充填密度 (g/cc)	プレス圧力 (ton/cm ²)	負極比表面積 (cm ² /g)
1	95/5	1.46	8.0	4.1
2	90/10	1.47	4.5	3.4
3	70/30	1.50	3.4	2.1
4	50/50	1.49	3.0	2.6
5	30/70	1.50	2.1	3.1
6	10/90	1.52	1.8	3.5

<実施例1～6>

実施例1～6として負極番号1～6の負極を用いてコイン形非水電解液二次電池を作成した。各々の実施例番号とそれに用いた負極の番号とは対応している。正極にはコバルト酸リチウム(LiCoO₂)に呉羽化学製ポリフッ化ビニリデンを5重量%とアセチレンブラックを1重量%と日本黒鉛製人造黒鉛SP8を4

重量%を混合したものをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーとし、このスラリーをアルミ箔に塗布乾燥し、一軸プレス機で圧縮形成したものをを用いた。

電解液には1モル/lの濃度 LiClO_4 を溶解させたエチレンカーボネイト(EC)とプロピレンカーボネイト(PC)とジメチルカーボネイト(DMC)の混合溶媒(混合容積比: EC/PC/DMC=20/20/60)を用いた。セパレーターにはポリプロピレン不織布を用いた。

このような構成材料を使用して、図1に断面図を示すように正極ケース1、負極ケース2、負極集電体3、負極活物質4、セパレータ5、ガスケット6、正極集電体7、正極活物質8で構成される非水電解液二次電池を作成した。

電池充放電特性を、次のようにして測定した。すなわち放電特性は0.1mA/cm²の低電流充放電下で測定した。4.2Vまで充電を行った後、3Vまで放電させた。放電容量は、カットオフ電圧3Vとなるときの負極活物質当たりの容量とした。また充放電効率は、第1サイクルにおいて、充電容量に対する放電容量の比率として表示した。その結果を表2に示す。

<比較例1>

負極活物質としHAG-5Pのみを使用し、その他は負極番号1~6の製作と同様にして、プレス圧力8.2(ton/cm²)でプレスし、負極充填密度1.45g/cc(g/cc)、負極比表面積5.8(cm²/g)の負極を得た。これを用いて実施例1と同様にしてコイン形非水電解液二次電池を作成し、充放電特性を測定した。その結果を表2に示す。

<比較例2>

負極活物質としNG-15のみを使用し、その他は負極番号1~6の製作と同様にして、プレス圧力1.0(ton/cm²)でプレスし、負極充填密度1.48g/cc(g/cc)、負極比表面積6.3(cm²/g)の負極を得た。これを用いて実施例1と同様にしてコイン形非水電解液二次電池を作成し、充放電特性を測定した。その結果を表2に示す。

表2

	負極番号	充放電効率	放電容量 (mAh/g)
実施例1	1	0.74	228
実施例2	2	0.82	258
実施例3	3	0.87	305
実施例4	4	0.85	307
実施例5	5	0.81	303
実施例6	6	0.71	271
比較例1	HAG-5Pのみ	0.65	212
比較例2	NG-15のみ	0.56	180

表2より明らかなように、本発明の実施例では、負極充填密度を 1.45 g/cc 以上にしても、充放電効率 0.70 以上かつ放電容量 220 mAh/g 以上を示す優れた性能の非水電解液二次電池が得られる。特にNG-15の混合比が負極炭素材料全体の重量比率で $10\sim70\%$ の範囲にある実施例2～5では、充放電効率 0.80 以上かつ放電容量 250 mAh/g 以上を示す優れた性能の非水電解液二次電池が得られる。

<実施例7>

非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料にメソカーボンマイクロビーズ（大阪瓦斯製、MCMB30-28、比表面積 $=0.98\text{ m}^2/\text{g}$ ）を黒鉛化したものを用い、鱗片状の黒鉛粒子に石炭ピッチを原料とする人造黒鉛（ロンザ製、SFG75、平均粒径 $=34.3\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた。負極炭素材料中でMCMB30-28の占める割合が全体の 75% 、SFG75の占める割合が全体の 25% となるように、MCMB30-28とSFG75を混合し負極活物質とした。

この負極活物質を用いて、実施例1と同様に負極電極を作成した。負極の充填密度を一軸プレスを用いて 1.6 g/cc 以上となるよう調整した。プレス圧力 $2.6\text{ (ton/cm}^2\text{)}$ で、負極充填密度 1.64 (g/cc) 、負極比表面積 $1.7\text{ (cm}^2/\text{g)}$ の負極を得た。

正極には LiMn_2O_4 に呉羽化学製ポリフッ化ビニリデンを重量 5% とアセチレンブラックを重量 1% と日本黒鉛製人造黒鉛SP8を重量 4% を混合したも

のをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーとし、このスラリーをアルミ箔に塗布乾燥し、一軸プレス機で圧縮形成したものをを用いた。

電解液には1モル/lの濃度LiPF₆を溶解させたエチレンカーボネイト(EC)とジエチルカーボネイト(DEC)との混合溶媒(混合容積比:EC/DEC=45/55)を用いた。セパレーターにはポリプロピレン不織布を用いた。これらの材料を用いて、コイン形非水電解液二次電池を作成し、実施例1と同様に電池特性を測定した。この結果を表3に示す。

<実施例8>

実施例7と同様にして非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料にメソカーボンマイクロビーズ(大阪瓦斯製、MCMB3-28、比表面積=4.62m²/g)を黒鉛化したものをを用い、鱗片状の黒鉛粒子に石炭ピッチを原料とする人造黒鉛(ロンザ製、SFG75、平均粒径=27.3μm)を用い、負極炭素材料中でMCMB3-28の占める割合が全体の75重量%、SFG75の占める割合が全体の25重量%となるように、MCMB3-28とSFG75を混合して負極活物質とした。この負極活物質を用いて、実施例7と同様にして、プレス圧力2.4(ton/cm²)で、負極充填密度1.66(g/cc)、負極比表面積2.3(cm²/g)の負極を得た。実施例7と同様にしてコイン形非水電解液二次電池を作成し、電池特性を測定した。この結果を表3に示す。

<実施例9>

実施例7と同様にして非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料にメソカーボンマイクロビーズ(大阪瓦斯製、MCMB30-28、比表面積=0.98m²/g)を黒鉛化したものをを用い、鱗片状の黒鉛粒子に石炭ピッチを原料とする人造黒鉛(ロンザ製、SFG15、平均粒径=6.1μm)を用い、負極炭素材料中でMCMB30-28の占める割合が全体の75重量%、SFG15の占める割合が全体の25重量%となるように、MCMB30-28とSFG6を混合し負極活物質とした。以外は実施例7と同様にしてコイン形非水電解液二次電池を作成し、この負極活物質を用いて、実施例7と同様にして、プレス圧力2.4(ton/cm²)で、負極充填密度1.62(g/cc)、負極比表面積2.2(cm²/g)の負極を得た。実施例7と同様にしてコイン形非水電解液二次電池を

作成し、電池特性を測定した。この結果を表3に示す。

<比較例3>

負極活物質にMCMB3-28を黒鉛化したもののみを用いた以外は実施例7と同様にしてコイン形非水電解液二次電池を作成し、電池特性を測定した。この結果を表3に示す。但し、負極作製の際のプレス圧力は2.4 (ton/cm²)で、負極充填密度1.62 (g/cc)、負極比表面積2.2 (cm²/g)であった。

<比較例4>

負極活物質にSFG15のみを用いた以外は実施例7と同様にしてコイン形非水電解液二次電池を作成し、電池特性を測定した。この結果を表3に示す。但し、負極作製の際のプレス圧力は1.5 (ton/cm²)で、負極充填密度1.61 (g/cc)、負極比表面積2.8 (cm²/g)であった。

表3

	充放電効率	放電容量 (mAh/g)	負極充填密度 (g/cc)
実施例7	0.93	335	1.64
実施例8	0.83	296	1.66
実施例9	0.81	311	1.62
比較例3	0.67	265	1.61
比較例4	0.63	220	1.61

表3より明らかなように非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料にメソカーボンマイクロビーズを黒鉛化したものを用い、鱗片状の黒鉛粒子に石油ピッチまたは石炭ピッチを原料とする人造黒鉛を用いた実施例7～8の電池は負極密度を1.6 g/cc以上にしても充放電効率0.80以上かつ放電容量290mAh/g以上の優れた性能を示す。

特に非晶質炭素で表面が被覆された黒鉛材料の比表面積が0.3m²/g～3m²/gの範囲にあり、鱗片状の黒鉛粒子の平均粒径が10μm～80μmの範囲にある実施例7の電池は充放電効率0.90以上、放電容量320mAh/g以上の優れた性能を示す。

本発明によれば、高容量を有しかつ充放電効率に優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

請求の範囲

1. リチウムイオンをドーピング・脱ドーピングできる正極と非水電解液と負極とを備えた再充電可能な非水電解液二次電池において、
負極活物質が、
(a) 鱗片状の黒鉛粒子、
および
(b) 非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料
の2種類を少なくとも含む炭素材料からなることを特徴とする非水電解液二次電池。
2. 前記 (a) 鱗片状の黒鉛粒子の割合が前記炭素材料全体の10～70重量%の範囲にある請求項1記載の非水電解液二次電池。
3. 前記 (b) 非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料の比表面積が $0.3\text{ m}^2/\text{g} \sim 3\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある請求項1または2記載の非水電解液二次電池。
4. 前記 (b) 非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料がメソカーボンマイクロビーズを黒鉛化したものである請求項3記載の非水電解液二次電池。
5. 前記 (a) 鱗片状の黒鉛粒子の重量平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m} \sim 80\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液二次電池。
6. 前記 (a) 鱗片状の黒鉛粒子が石油ピッチまたは石炭ピッチを原料とする人造黒鉛である請求項5記載の非水電解液二次電池。
7. 前記炭素材料が、(a) 鱗片状の黒鉛粒子と、(b) 非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料のみからなる請求項1～6のいずれかに

記載の非水電解液二次電池。

8. (a) 鱗片状の黒鉛粒子、(b) 非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料およびバインダーを分散媒中に含むスラリーを集電体上に塗布し、乾燥した後、加圧圧縮することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

9. (a) 鱗片状の黒鉛粒子、および

(b) 非晶質炭素で表面が被覆され且つ鱗片状ではない黒鉛材料とを含み、(a)と(b)の割合が重量比で10:90~70:30である炭素材料組成物。

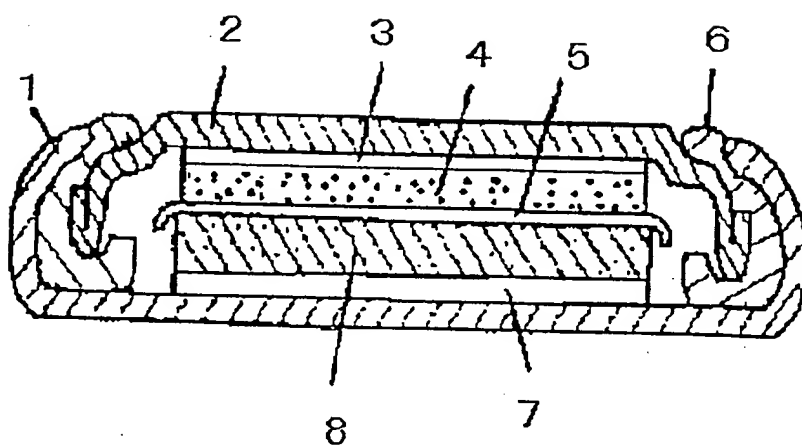


図 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 10-162858, A (株式会社デンソー), 19. 6月 . 1998 (19. 06. 98), 請求項1-4, 6, 7, 9 & EP, 847098, A1	1-9
Y	J P, 9-306477, A (松下電器産業株式会社), 28. 1 1月. 1997 (28. 11. 97), 請求項1, 第5欄第19- 25行 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P, 9-27316, A (富士電気化学株式会社), 28. 1月 . 1997 (28. 01. 97), 請求項1-3, 第2欄第21- 32行 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P, 9-27314, A (松下電器産業株式会社), 28. 1月 . 1997 (28. 01. 97), 請求項2, 第4欄第19-30 行 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P, 9-17418, A (シャープ株式会社), 17. 1月. 1 997 (17. 01. 97), 請求項1, 2, 10, 11, 第5欄 第20行-第8欄第5行 & US, 5723232, A & U S, 5879417, A & EP, 740356, A1	1-9
Y	J P, 7-326343, A (松下電器産業株式会社), 12. 1 2月. 1995 (12. 12. 95), 請求項1-5, 第3欄第4 7行-第4欄第28行 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P, 7-192724, A (ソニー株式会社), 28. 7月. 1 995 (28. 07. 95), 請求項1-5, 第5欄第6行-第1 1行第43行 & EP, 627777, A2 & US, 545 1477, A & CA, 2125003, A	1-9
Y	J P, 6-84516, A (三洋電機株式会社), 25. 3月. 1 994 (25. 03. 94), 請求項1, 2, 第2欄第29-34 行, 第7欄第38行-第8欄第22行 (ファミリーなし)	1-9
Y	J P, 6-36760, A (富士電気化学株式会社), 10. 2月 . 1994 (10. 02. 94), 請求項1, 2, 第5欄第22- 40行 (ファミリーなし)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ H01M4/58, H01M4/02, H01M4/04, H01M10/40, C01B31/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ H01M4/58, H01M4/02, H01M4/04, H01M10/40, C01B31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	J P, 11-31508, A (松下電器産業株式会社), 2. 2月 1999 (02. 02. 99), 請求項1, 2, 第2欄第42行 -第3欄第39行, 第5欄第38-47行 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 7-9
P, A	J P, 11-73990, A (ユルゲン、オットー、ベーゼンハル ト 外1名), 16. 3月. 1999 (16. 03. 99), 請求 項2, 5, 第3欄第20-40行 (ファミリーなし)	1-9
P, A	US, 5,908,715, A (Hughes Electronics Corporation) , 1. 6月. 1999 (01. 06. 99), 請求項1-17 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 11. 99

国際調査報告の発送日

14.12.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

印

4 X

9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3475

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ H01M4/58, H01M4/02, H01M4/04, H01M10/40, C01B31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ H01M4/58, H01M4/02, H01M4/04, H01M10/40, C01B31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1999	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP, 11-31508, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 February, 1999 (02.02.99), Claims 1, 2; column 2, line 42 to column 3, line 39; column 5, lines 38 to 47 (Family: none)	1, 2, 4, 5, 7-9
P,A	JP, 11-73990, A (Besenhard Jurgen Otto et al.), 16 March, 1999 (16.03.99), Claims 2, 5; column 3, lines 20 to 40 (Family: none)	1-9
P,A	US, 5908715, A (Hughes Electronics Corporation), 01 June, 1999 (01.06.99), Claims 1 to 17 (Family: none)	1-9
Y	JP, 10-162858, A (DENSO CORPORATION), 19 June, 1998 (19.06.98), Claims 1 to 4, 6, 7, 9 & EP, 847098, A1	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
22 November, 1999 (22.11.99)

Date of mailing of the international search report
14 December, 1999 (14.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04607

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-306477, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 November, 1997 (28.11.97), Claim 1; column 5, lines 19 to 25 (Family: none)	1-9
Y	JP, 9-27316, A (FDK CORPORATION), 28 January, 1997 (28.01.97), Claims 1 to 3; column 2, lines 21 to 32 (Family: none)	1-9
Y	JP, 9-27314, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 January, 1997 (28.01.97), Claim 2; column 4, lines 19 to 30 (Family: none)	1-9
Y	JP, 9-17418, A (Sharp Corporation), 17 January, 1997 (17.01.97), Claims 1, 2, 10, 11; column 5, line 20 to column 8, line 5 & US, 5723232, A & US, 5879417, A & EP, 740356, A1	1-9
Y	JP, 7-326343, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 December, 1995 (12.12.95), Claims 1 to 5; column 3, line 47 to column 4, line 28 (Family: none)	1-9
Y	JP, 7-192724, A (Sony Corporation), 28 July, 1995 (28.07.95), Claims 1 to 5; column 5, lines 6 to 11, line 43 & EP, 627777, A2 & US, 5451477, A & CA, 2125003, A	1-9
Y	JP, 6-84516, A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.), 25 March, 1994 (25.03.94), Claims 1, 2; column 2, lines 29 to 34; column 7, line 38 to Column 8, line 22 (Family: none)	1-9
Y	JP, 6-36760, A (FDK CORPORATION), 10 February, 1994 (10.02.94), Claims 1, 2; column 5, lines 22 to 40 (Family: none)	1-9